

<p>95-116121/16 A97 D15 E37 J04 (J01) PCPP-93.06.17  PCP PHOTOCATALYTIC PURIFICATION GMBH *DB 4320070-A1  93.06.17 93DE-4320070 (94.12.22) B01J 23/02, 21/02, 21/04, 21/06,  35/04, 37/02, 38/04, 38/00, 35/08, 23/38, 21/08, 21/18  Catalysts for photo-oxidn. of contaminants in gas or aq. phase -  comprise special supported catalysts with a photoactive layer which  can be regenerated by washing and thermal desorption  C95-052950  Addnl. Data: OESTE F D, DIETRICH O</p>	<p>A(10-G1B, 11-C7) D(4-A1P) E(11-Q1, 35) J(1-E2D, 4-E4)</p>
<p>Photocatalysts (I) for the gas-phase or aq.-phase decompn. of organic and/or inorganic substances are claimed, which are resistant to acid, neutral and/or basic electrolytes, wet/dry cycling, UV in oxidising or reducing media, an acceleration of many times that due to gravity, low red heat, and/or temp. cycling.</p>	<p>semiconductor prodn., irritants, war gases, metal carbonyls etc.</p>
<p>Also claimed is a process for the use of (I) in the form of solid-bed or fluid-bed catalysts (see below).</p>	<p><b>ADVANTAGE</b>  Provides photocatalysts which are resistant to corrosion by the prods. of mineralisation and unaffected by the process involved in removing these prods. from the catalysts, and which enable the concn. and recovery of these prods. without producing contaminated effluent or off-gas.</p>
<p><b>USE</b>  Used for gas and water purification by the photocatalytic decompn. of harmful contaminants such as biocidal agents, flue gas components, components of off-gases from plastics and</p>	<p><b>PREFERRED CATALYSTS</b>  (I) are continuously or discontinuously regenerated by electrolyte washing, drying, centrifuging and/or thermal desorption at up to 600° C. (I) is in the form of a photocatalytically active layer on an unagitated solid bed which is discontinuously regenerated, or on an agitated solid bed which is discontinuously regenerated, or on an agitated solid bed or a fluid bed which is continuously or discontinuously regenerated.  Active layer (I) is prepd. by single or multiple deposition from the liq. phase (by the sol-gel process) or from the gas or liq. phase (by</p> <p style="text-align: right;">DE 4320070-A+</p>

<p>ptpn. of hydrolysable substances) onto OH gp.-contg. surfaces, followed by hydrolysis and calcination, or by photo-oxidative deposition of oxides and/or hydroxides of elements which form catalytically active oxides, pref. using carbonyl, organo-element, hydride and/or cyclopentadienyl cpds., onto surfaces which are photocatalytically active or activated by doping with active particles.  Pref., coating (I) has a lower, inactive layer made by deposition and hydrolysis as above, followed by calcination (opt. together with the superimposed active layer), or by oxidative deposition of oxides/hydroxides of elements which do not form photocatalytically active oxides (pref. using organo-Si or organo-Al cpds. and/or hydrides), followed by calcination as above.</p>	<p>oxides of Si, Al, Ti and/or Zr and/or glass.</p>
<p>Pref. inactive layers comprise oxides of Al and/or Si. Active layer(s) opt. several) are produced from halides, oxyhalides and alkoxides which are volatile and/or soluble in organic solvents.</p>	<p>Active coating (I) contains noble metals and/or cpds. thereof, or electrolytes and/or halogen cpds. (at least on the surface) as promoters.</p>
<p>The upper layer(s) absorb(s) shorter-wavelength radiation than the lower layer(s), and the part which shows uniform absorption w.r.t. wavelength has a layer thickness of at least 500 nm.</p>	<p>The latter types are continuously deposited from the gas phase as ammonia, SO<sub>2</sub>, hydrogen halide, nitrous gases or organohalogen cpds., or discontinuously as SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, organosulphur cpds., phosphorus hydride, organophosphorus cpds. or halogen-contg. P or S cpds.</p>
<p>The substrate for (I) is pre-roughened by etching, mechanical abrasion or high-temp. oxidn., and may have surface OH gps.; it may also be precoated with a primer contg. fillers based on inorganic fibres and/or layer minerals and/or glass flakes and/or beads and/or pyrogenic silica and/or active carbon fibres, with a binder based on</p>	<p>Solid-bed catalysts are in the form of taut wires and/or wire spirals, knitted or woven wire fabric, fibres, mesh, open-pore foam or packed beds.</p>
	<p>Fluid-bed catalysts consist of glass beads or particles of glass foam, carbon, active carbon, ceramic foam or plastic foam coated with (or contg.) (I), which is attached either directly or (esp. in the case of carbon-based supports) via an inactive layer of Al or Si oxide and/or sparingly soluble salts.</p>
	<p>The active component can also be in the form of photocatalytically active particles, pref. flakes, fibres and/or beads coated with (I) which are dispersed in the supporting structure; where the particles are embedded, the supporting structure comprises active carbon, adsorber resin, zeolite, sorptive gel, polystyrene foam, ion</p> <p style="text-align: right;">DE 4320070-A+/1</p>

<p>95-116121/16</p>	
<p>exchange resin, carbon or expanded carbon.</p>	
<p>At least two unagitated solid-bed catalysts are operated alternately, so that one bed is used for catalysis while the other is regenerated.</p>	<p>both removed for gas-phase catalytic decompn. In the presence of oxygen-contg. oxidising agents, (I) can be used to convert H to water, C to CO<sub>2</sub>, O to water, S to H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/sulphates, halogen to H.Hal/halides, N to HNO<sub>3</sub>/nitrates/nitrogen, P to H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/phosphates, metalloids to oxides/hydroxides, metals and heavy metals to oxide/hydroxides/salts.</p>
<p>An agitated solid-bed catalyst can be operated in the form of a rotor, with the catalytic reaction and the regeneration process taking place simultaneously in different segments.</p>	<p>Accelerated decompn. of aliphatics, CO, SO<sub>2</sub>, N oxides and ozone can be achieved in the presence of (in)organic chloro and bromo cpds. Pref., N oxides are d</p>
<p>Solid-bed catalysts are fluidised with the air to be purified and/or by vibration, and regenerated discontinuously (with alternate operation of two systems as above) or continuously (rotor as above). Regeneration involves electrolyte washing, drying, centrifuging, filtration, thermal desorption and cooling.</p>	<p><b>EXAMPLE</b></p>
<p>The process is used to decompose unwanted contaminants in wash water by a sorptive and/or adhesive process followed by photocatalytic decompn. in the gas phase.</p>	<p>A hollow cylindrical support was made by stretching Ti wire spirals (wire dia. = 0.1 mm) between two circular sieve plates with central recesses, sepd. by spacer rods. The support was tempered for 5 hrs. at 500° C in air, cooled, dipped in a 0.5% soln. of FeCl<sub>3</sub> in perchloroethylene for 10 mins., dried at 40° C and below 30% RH, and treated for 2 hrs. at 20° C with air at 70% RH contg. 5 g/m<sup>3</sup> ammonia; this treatment was repeated once after washing with water and drying at 50° C.</p>
<p>After water-washing, the contaminants desorbed from the catalyst by the driving gas are taken with the gas to photocatalytic gas phase treatment; the contaminated wash water is also stripped with the drying gas and similarly treated.</p>	<p>The treated support was then immersed for 10 mins. in a soln. of</p> <p style="text-align: right;">DE 4320070-A+/2</p>
<p>Contaminants from the gas phase and from the wash water are</p>	



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 20 070 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 20 070.2  
㉔ Anmeldetag: 17. 6. 93  
㉕ Offenlegungstag: 22. 12. 94

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 01 J 23/02**  
B 01 J 21/06  
B 01 J 21/02  
B 01 J 21/08  
B 01 J 21/04  
B 01 J 38/00  
B 01 J 38/04  
B 01 J 37/02  
B 01 J 35/04  
B 01 J 35/08  
B 01 J 23/38  
B 01 J 21/18

DE 43 20 070 A 1

⑦① Anmelder:  
PCP Photocatalytic Purification GmbH, 64839  
Münster, DE

⑦② Erfinder:  
Oeste, Franz Dietrich, 35516 Münzenberg, DE;  
Dietrich, Olga, 64839 Münster, DE

- ⑤④ Regenerierbare elektrolyt- und/oder temperaturbeständige Photocatalysatoren, ihre Herstellung und Anwendung
- ⑤⑦ Photocatalysatoren zum Abbau organischer und anorganischer Stoffe in gasförmigen und wäßrigen Phasen, die mindestens eines der Kriterien
- Beständigkeit gegen saure und/oder neutrale und/oder alkalische Elektrolyte
  - Beständigkeit gegen Naß-/Trockenwechselbeanspruchung
  - Strahlungsbeständigkeit gegen UV-Strahlen in oxidierenden Medien
  - Strahlungsbeständigkeit in reduzierenden Medien
  - Beständigkeit gegen vielfache Erdbeschleunigung
  - Dunkelrotglutbeständigkeit
  - Temperaturwechselbeständigkeit
- erfüllen und ihre Anwendung zur Gas- und Wasserreinigung.

DE 43 20 070 A 1

## Beschreibung

Photoreaktionen an festen Oberflächen sind bekannt. Sie werden eingesetzt zum Beispiel zur Umwandlung der Photoenergie in chemisches Reaktionspotential wie bei der photolytischen Wasserspaltung und/oder Sauerstoff; oder zur photolytischen Stromerzeugung; aber auch dazu, um halbleitende Stoffe in einen aktiven Katalysator umzusetzen, der in der Lage ist, reduzierende oder oxidierende Reaktionen bei tiefen Temperaturen zu katalysieren, bei denen diese ohne den Photokatalysator nicht oder nur sehr langsam geschehen würden. Derartige Halbleiter werden eingesetzt, um unerwünschte Stoffe in wäßrigen oder gasförmigen Medien abzubauen.

Für diese Phänomene an Photokatalysatoren ist nach der vorliegenden Erkenntnissen eine Voraussetzung, daß in der photokatalytischen Schicht durch die Wirkung von einem Photon hervorgerufene Ladungstrennungszustände während einer bestimmten Zeitdauer entstehen, die aus einem positiven Elektronendefizit im Valenzelektronenband und einer negativen Ladung im Leitungselektronenband bestehen und deren Ladungsausgleich durch die Energiebarriere behindert wird, die durch die Differenz zwischen dem Energieniveau des Leitungsbandes und dem Energieniveau des Valenzbandes gebildet wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Photokatalysatoren, die für den speziellen Fall optimiert sind, daß der Katalysator dem Angriff durch saure, und/oder alkalische, und/oder salzhaltige Mineralisationsprodukte widersteht und auch der durch Wasser-, Laugen- oder Säurewäsche oder thermische Regeneration hervorgerufenen physischen und korrosiven Belastung widersteht.

Photokatalysatoren an sich sind bekannt. Sie werden eingesetzt ausschließlich für die Anwendung in der Gasphase oder ausschließlich in der wäßrigen Phase. In der WO 91/09823 vom 11.07.1991 und in der WO 91/04094 vom 04.04.1991 werden Titandioxidfestbett- und -fluidbettphotokatalysatoren beschrieben, die für die Behandlung von gasförmigen Medien eingesetzt werden. Demgegenüber wird in der Zeitschrift Journal of the American Chemical Society aus dem Jahr 1992, Nr. 114, Seiten 5230 bis 5234 ein Verfahren beschrieben, um Schadstoffe in der Wasserphase abzubauen. Bei den verwendeten Katalysatoren handelt es sich meistens um Substanzen auf Titandioxidbasis, die als Partikeldispersion in wäßriger Phase oder als Fluidpartikelbett in der Gasphase oder als partikelbeschichtete Oberfläche in denselben angewendet werden.

Bei den abgebauten Schadstoffen, deren Abbau in diesen Veröffentlichungen beschrieben werden, handelt es sich um einfache organische Verbindungen bzw. nur die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und ggf. Wasserstoff enthaltende Verbindungen. Die Abbaureaktionen beziehen sich darüber hinaus nur auf die Photokatalyse in der Gegenwart der Reaktionsmittel Sauerstoff und Wasser in der Luft oder im Wasser. Verbindungen, die nur die Elemente C, H oder O enthalten, ergeben unter diesen Bedingungen ausschließlich Kohlendioxid und Wasser, also Verbindungen, die gasförmig vom Katalysator freigesetzt werden oder in Gegenwart von Wasser keine starke Korrosivität entwickeln. Eine Anreicherung am Katalysator findet wegen ihrer leichten Verteilung in gasförmigen und wäßrigen Medien nicht statt.

Das ist nicht der Fall z. B. beim oxidierenden Abbau von organischen Stoffen, die beispielsweise Elemente

wie S oder P enthalten und ist je nach Reaktionsbedingungen auch dann nicht gegeben, wenn die Elemente der Halogene oder Stickstoff in den abzubauenden Stoffen enthalten sind.

Während in der Wasserphase die Mineralisation dieser Stoffe am Photokatalysator relativ unproblematisch ist, weil sie mit dem Wasser wegen der guten Löslichkeit der Reaktionsprodukte fortgetragen werden, können sie bei der Photokatalyse am Katalysator haftenbleiben. Dabei kann es zu einer Anreicherung von Mineralisationsprodukten wie Schwefel-, Phosphor-, Halogenwasserstoff- oder Salpetersäure oder gegebenenfalls deren Salzen auf dem Katalysator kommen. Die Korrosivität dieser Säuren und Salze ist bekannt. Sie kann zu einer Zerstörung von Katalysator und Katalysatorträger führen. Abgesehen von der korrosiven Wirkung führen die Ablagerungen der Mineralisationsprodukte früher oder später zu einer Beeinträchtigung der Katalysatorfunktion, weil die abzubauenden Stoffe nicht mehr ungehindert an die Photokatalysatoroberfläche gelangen können und weil die Photonen nicht mehr ungehindert bis an die Katalysatoroberfläche gelangen können. Die bekannten Verfahren bieten keine Lösung für dieses Problem. Der so vergiftete Photokatalysator müßte verworfen werden.

Aber auch die Freisetzung von Mineralisationsprodukten in die Wasserphase ist problematisch. Sie kann zur Anreicherung von unerwünschten Salzen wie Halogeniden, Phosphaten oder Sulfaten in der Reinwasserphase führen.

Neben den genannten Mineralisationsprodukten aus organischen Verbindungen wie sie z. B. in Bioziden vorkommen, die als Kontaminanten von Gas- und Wasserphasen bekannt sind, gibt es eine Reihe von anorganischen Komponenten, deren photokatalytischer Abbau bislang nicht beschrieben worden ist, was möglicherweise auf die Probleme zurückzuführen ist, die die Kontamination des Photokatalysators mit Mineralisationsprodukten wie Säuren und Mineralen verursacht, wie sie z. B. auftreten bei der Oxidation von Rauchgasbestandteilen wie  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_2$ , von Abgasen aus der Kunststoff- und Halbleiterproduktion wie Silan, Arsin, flüchtigen Metallhalogeniden und -alkoxiden oder organischen Halogen-, Arsen- und Phosphorverbindungen aus der Lagerung, Anwendung oder Herstellung von Reiz- und Kampfgasen oder Metallcarbonylen.

Es besteht daher die Aufgabe, Photokatalysatoren zu entwickeln, die einerseits dem korrosiven Angriff von Mineralisationsprodukten widerstehen, die die Manipulationen zur physikalischen und/oder chemischen Entfernung der Mineralisationsprodukte vom Katalysator schadlos überstehen und die die Anreicherung und Zurückgewinnung der Mineralisationsprodukte zulassen, ohne Gewässer oder Luft damit zu kontaminieren.

Unter Photokatalysator wird in diesem Sinne die Gesamtheit aus Träger und photokatalytisch aktiver Oberfläche verstanden.

Mit den erfindungsgemäßen Photokatalysatoren, die sich sowohl für das Festbett- als auch für das Fluidbettverfahren eignen, konnte die beschriebene Aufgabe gelöst werden. Es versteht sich von selbst, daß die erfindungsgemäßen Photokatalysatoren auch für die herkömmlichen, weniger anspruchsvollen Anwendungen gleichermaßen geeignet sind. Wie beispielhaft gezeigt werden wird, sind sie aufgrund ihrer photokatalytischen Wirksamkeit, Form- und Strukturstabilität und gegebenenfalls ihrer Dichte und Oberflächenhärte den herkömmlichen Photokatalysatoren überlegen.

Die erfindungsgemäßen Photokatalysatoren bestehen entweder aus einem

- unbewegten Festbettphotokatalysator, der durch Überstauen oder Beregnen oder Besprühen mit Waschmedium regeneriert werden kann und/oder durch thermische Desorption regeneriert werden kann;
- bewegten Festbettphotokatalysator, der durch Tauchen, Beregnen oder Besprühen mit Waschmedium und/oder durch thermische Desorption regeneriert werden kann
- fluidisierten Partikelphotokatalysator, der durch Überstauen, Beregnen oder Besprühen mit Waschmedium und/oder durch thermische Desorption regeneriert werden kann.

Die bevorzugte Photokatalysatoroberflächenstruktur hat einen ein- oder vorzugsweise mehrschichtigen Aufbau, der

- a) durch einfachen oder vorzugsweise mehrfachen Gasphasenauftrag von flüchtigen Metall- und/oder Halbmetallverbindungen, die zum Beispiel hydrolytisch zersetzlich sind durch chemische Oberflächenreaktion auf vorzugsweise hydroxylgruppenhaltigen Oberflächen und/oder
- b) durch vorzugsweise einfachen oder mehrfachen Flüssigphasenauftrag von Metall und/oder Halbmetallverbindungen, die zum Beispiel hydrolytisch zersetzlich sind und auf vorzugsweise hydroxylgruppenhaltige Oberflächen

gebildet wurde und der jeweils nach jeder Auftragsphase durch Hydrolyse der hydrolytisierbaren Funktionen der aufgetragenen Metall- und/oder Halbmetallfunktionen und Kalzination der abgeschiedenen Gelschichten erzeugt wurde. Die Kalzination kann auch nach dem Aufbau mehrerer Gelschichten in einem einzigen Kalzinationsschritt durchgeführt werden, vorzugsweise dann, wenn die Schichten nach dem Gasphasenauftragsverfahren erzeugt wurden oder wenn die Schichtdicke der Gelschichten nicht mehr als 50 µm beträgt.

Vorzugsweise nach dem letzten Gelschichtherstellungsschritt oder auch nach dem letzten Kalzinationsschritt können weitere Promotoren wie Edelmetallverbindungen und/oder Edelmetallkolloide aufgetragen werden, die ebenfalls einer Kalzination unterworfen werden können. Diese Promotoren können aber auch mit gutem Erfolg nach der Kalzination in gesonderten Schritten aufgetragen werden. Es ist auch möglich, diese Promotoren in einer rezepturverträglichen Form mit der — vorzugsweise — letzten Gelschicht — also vor der Kalzination aufzutragen.

Als Photokatalysatoren für den erfindungsgemäßen Zweck eignen sich die Oxide der Metalle, wobei die Oxide der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie von Aluminium und Silizium nur in der Form ihrer Mischoxide mit denen der übrigen Metalle aktive Photokatalysatoren ergeben können.

Bevorzugte Photokatalysatoren für die Photokatalysatoroberfläche sind Oxide und Mischoxide mit hoher Korrosionsbeständigkeit und Härte, die eine oder mehrere der Komponenten Titan, Zirkon, Niob, Tantal, Lanthanide, Actinide enthalten. Besonders bevorzugt hierbei ist die Komponente Titandioxid. Neben den genannten Metalloxiden sind für tiefer liegende photokatalytische Schichten weniger korrosionsbeständige photoka-

talytisch aktive Oxide geeignet. Vorzugsweise werden Oxide und Mischoxide der Metalle Eisen, Wismut, Zink, Molybdän, Wolfram, Zinn einzeln oder im Gemisch hier eingesetzt.

Als Photokatalysatorträger kommen in Frage korrosions- und im Bedarfsfall temperaturbeständige Werkstoffe wie

- c) Metalle und Metallegierungen, die beispielsweise Titan, Silber, Eisen, Niob, Tantal, Zinn, Hafnium oder Zirkonium, Molybdän, Wolfram oder Cer einzeln oder im Gemisch enthalten;
- d) Kohlenstoffe wie Aktivkohle oder Kohlenstoffasern;
- e) Keramische Werkstoffe wie Porzellan, Steingut oder Siliziumcarbid;
- f) Silikathaltige Gläser wie Quarzglas, emaillebeschichtete Werkstoffe, Glaskeramiken, Glasfasern, Mineralfasern;
- g) Oxide von Titan, Silizium, Zirkonium,
- f) Strahlungsbeständig ausgerüstete Kunststoffe für den Fall, daß keine extreme Temperaturbeständigkeit für die Regenerationsphase gefordert ist.

Wenn Kohlenstoffe als Photokatalysator in der Form verwendet werden, daß die photokatalytisch aktive Beschichtung auf ihrer Oberfläche abgeschieden werden soll, wird die Trägeroberfläche mit Hydroxylgruppen als Ankergruppen für die photokatalytische Gelschicht ausgerüstet. Die Hydroxylgruppendedekoration der Oberfläche wird vorzugsweise durch Salpetersäure oder kalte Plasmen, die z. B. durch Elektronenbestrahlung, Plasmaentladung oder Mikrowellen erzeugt werden können, hervorgerufen.

Kohlenstoffe und Kunststoffe können aber auch auf andere Weise als Photokatalysatorträger fungieren, indem sie mit vorgefertigten Photokatalysatorpartikeln gefüllt werden, wie an anderer Stelle näher erläutert wird.

Vorteilhafte Katalysatorformen für die erfindungsgemäßen Photokatalysatoren lassen sich in zwei Gruppen einteilen.

#### i) Festbettkatalysatoren

1. gespannte Drähte
2. Drahtgestrickte als bevorzugte Photokatalysatorform
3. Drahtgewebe
4. Fasern
5. Drahtspiralen als bevorzugte Photokatalysatorform
6. Metallgitter
7. offenporige Schäume
8. Glasschaumpartikelschäumungen

#### j) Fluidbettkatalysatoren

1. Partikel
2. Sphärische Partikel als bevorzugte Photokatalysatorform
3. Glasbläschen als bevorzugte Photokatalysatorform
4. Glasschaumpartikel als bevorzugte Photokatalysatorform
5. geschlossenporige Kunststoffschaumpartikel

Die Träger unter i) 1 bis 3, 5 bis 8 werden vorzugsweise mechanisch und/oder chemisch aufgeraut, z. B. durch Strahlen, Ätzen, Vergasen und/oder Oxidieren,

bevor sie der photokatalytischen Beschichtung unterzogen werden, oder im Fall, daß die Träger mit Photokatalysatorpartikeln gefüllt sind, nachdem sie vorgefertigt worden sind.

Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der Photokatalysatorfertigung besteht in der Beschichtung der Photokatalysatorträger vor dem Aufbringen der photokatalytisch aktiven Beschichtung mit einem füllstoffreichen Primer auf vorzugsweise anorganischer Bindemittelbasis wie z. B. Silikat, Aluminat, Zirkonat, Titanat oder Gemischen davon. Als Füllstoffe des Primers eignen sich armierende oder oberflächenreiche Partikel wie gemahlene Glas-, Kohlenstoff-, Aktivkohle- oder Mineralfasern, Glimmer, Graphit, Tone, Flakeglas oder Glasbläschen, pyrogene Kieselsäure, pyrogene Titansäure, Ruß, gepulverte Aktivkohle einzeln oder im Gemisch. Vorzugsweise hat der Primer eine hohe Sorptionsfähigkeit. Bindemittel auf Silikatglasbasis sind ebenfalls möglich.

Besonders vorteilhaft hat sich der schichtweise Aufbau der photokatalytisch aktiven Beschichtung aus unterschiedlichen photokatalytisch aktiven Oxidschichten erwiesen. Dabei wurde überraschend gefunden, daß die optimale Ausnutzung unterschiedlicher Photonenwellenlängen, also eine möglichst wirtschaftliche Lichtausnutzung dann gelingt, wenn die darüberliegende photokatalytische Schicht kürzere Wellenlängen absorbiert als die darunterliegende. Zuoberst sollte also eine photokatalytische Oxidschicht liegen, die jenseits des sichtbaren Wellenlängenbereichs im ultravioletten Photonenbereich absorbiert. Derartige Oxide für die oberste Schicht, die sich auch gleichzeitig durch ihre Korrosionsfestigkeit auszeichnen, sind beispielsweise

$\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{SnTiO}_4$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZrTiO}_4$ ,  $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ ,  $\text{ZnTiO}_3$

Die darunterliegende Schicht aus ebenfalls photokatalytisch aktiven Oxiden oder Mischoxiden absorbiert Photonen im sichtbaren Photonenpektrum. Beispiele dafür sind

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ .

Bei hinreichender Transparenz der beiden photokatalytischen Schichten ist es sogar möglich, eine weitere 3. Schicht mit photokatalytischer Eigenschaft zuunterst zu legen, die im roten bis grünen Photonenpektrum absorbiert. Der Aufbau der 3. zuunterst liegenden photokatalytischen Schicht wird aber nicht empfohlen, weil die geringfügige Umsatzgraderhöhung der Lichtausbeute diesen weiteren Verfahrensschritt nicht rechtfertigt.

Die photokatalytische Beschichtung des Katalysatorträgers im Flüssigphasenauftragsverfahren geschieht vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es zum Beispiel von Hellmold und Usakov in dem Buch "Anorganische Korrosionsschutzschichten", Deutscher Verlag für Grundstoffchemie, Leipzig 1992, Seiten 280 bis 291 beschrieben wird. Als gelöste Beschichtungskomponenten werden metall- und halbmetallorganische und -anorganische hydrolysierbare Komponenten — vorzugsweise Alkoxide und/oder Halogenide als Einzelkomponenten oder im Gemisch in organischen verdampfbaren Lösungsmitteln angewendet. Die für die jeweilige photokatalytische Schicht notwendigen Metall- bzw. Halbmetallkomponenten werden als organische Lösung auf den Photokatalysatorträger aufgebracht, vorzugsweise im

Tauchverfahren. Die Schichtdicke wird vorzugsweise durch die Metall-/Halbmetallkonzentration und/oder die Viskosität der Lösung eingestellt. Darüber hinaus ist die Geschwindigkeit des Herausziehens des Photokatalysatorträgers aus dem Tauchbad für die Schichtdicke bedeutungsvoll.

In wasserdampfhaltiger Atmosphäre — hinreichend ist die Luftfeuchtigkeit bei Zimmertemperatur — wird hydrolysieren gelassen. Vorzugsweise werden leicht verdampfbare Lösungsmittel wie z. B. Toluol, MEK, p-Xylol eingesetzt, damit der überwiegende Teil der Hydrolyse — auch als Gelierung bezeichnet — nach dem Lösungsmittel-Verdunsten geschieht. Die Schritte Tauchen, Lösungsmittel Verdampfen, Gelieren können wiederholt werden, um eine bestimmte Schichtdicke zu erreichen. Wegen der Zwischenschaltung einer Gasphasenbehandlung zur Hydrolyse wird dieses Flüssigphasenbeschichtungsverfahren hier als diskontinuierliches Flüssigphasenbeschichtungsverfahren bezeichnet.

Im Anschluß an die Gelierung wird die Beschichtung kalziniert. Als Endtemperatur der Kalzination reichen in der Regel  $500^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$  aus. Speziell dann, wenn die Beschichtung Titan enthält, sollte die Kalzinationstemperatur  $650^\circ\text{C}$  nicht überschreiten, weil darüber die Gefahr besteht, daß die Anataskristallform in die photokatalytisch inaktivere Rutilkristallform übergeht. Wesentlich unterhalb von  $400^\circ\text{C}$  sollte die Kalzinationstemperatur nicht liegen, weil in diesem Temperaturbereich die Korrosionsbeständigkeit bzw. Löslichkeit der photokatalytischen Beschichtung unzureichend ist.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, geringe Mengen Tensid, und/oder organischen Polyelektrolyt, wie er zur Flockung verwendet wird, und/oder Zelluloseether und/oder Polyvinylalkohol in Mengen von vorzugsweise 0,1%, bezogen auf die Lösungsansatzmenge zuzugeben, um eine Rissigkeit der photokatalytischen Beschichtung zu verhindern. In anderen Fällen ist die Rissigkeit der Beschichtung erwünscht, nämlich dann, wenn die sorptive Potenz des Primers oder des sorptionsaktiven Trägers ausgenutzt werden soll.

Die Methode der Beschichtung aus der Gasphase zur Herstellung der photokatalytischen Beschichtungen wird vorzugsweise mit den flüchtigen reaktionsfreudigen Halogeniden und/oder Oxyhalogeniden der metallischen und/oder halbmetallischen Beschichtungskomponenten vorgenommen, wie beispielsweise

$\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CeCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MoOCl}_4$ ,  $\text{WOCl}_4$

Weniger bevorzugt ist die Verwendung der geringer reaktionsfähigen Alkoxide. Die Halogenide werden auf der Trägeroberfläche durch Reaktion mit der Hydroxyl-Funktionendekoration fixiert. Durch anschließende Wasserdampfbehandlung wird der vollständige Ersatz der Halogenidfunktionen in der Beschichtung durch Sauerstofffunktionen herbeigeführt. Die derart mit Hydroxyl-Funktionen abgedeckte Schicht kann in einem erneuten Schritt wiederum mit Halogenid aus der Gasphase zur Reaktion gebracht werden unter Abscheidung weiterer Halogenide. Die Schritte Halogenid-Behandlung/Hydrolyse lassen sich beliebig wiederholen, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die geringere Variationsbreite der einsetzbaren Verbindungen und das relativ umständliche Beschichtungsverfahren. Die nachfolgende Kalzination zur Dehydratisierung bzw. Kondensation geschieht wie bereits bei der Flüssigphasenbeschich-

tung beschrieben.

Die Gasphasenbeschichtungsmethode erlaubt weit-  
aus dünnere Beschichtungen als die Flüssigphasenme-  
thode bis hinab in den Nanometerbereich. Um vollstän-  
dige Absorption zu erreichen, werden Schichtdicken  
von vorzugsweise über 500 nm bevorzugt. Um mög-  
lichst robuste mechanisch stabile und abriebresistente  
photokatalytisch aktive Schichten zu erzielen, sind zu-  
mindest für die obere Schicht Schichtdicken von 5 µm  
bis 20 µm bevorzugt. Eine Übertragung des Gasphasen-  
beschichtungsverfahrens für die Herstellung der photo-  
katalytisch aktiven Schicht auf ein alternatives Flüssig-  
phasenbeschichtungsverfahren, das kontinuierlich in  
der Flüssigphase arbeitet, gelingt ohne weiteres, wenn  
die Halogenidbehandlung, die mit einer organischen Lö-  
sung durchgeführt wird, nicht wie bei der diskontinuier-  
lichen Flüssigphasenbehandlung durch jeweils eine Hy-  
drolyse an der Luft unterbrochen wird, sondern jeweils  
durch Hydrolyse mit in der organischen Lösung enthal-  
tenem homogen gelösten Wasser vorgenommen wird.  
Dieses Flüssigphasenbehandlungsverfahren wird hier  
als kontinuierliches Flüssigphasenbeschichtungsverfah-  
ren bezeichnet.

Partikel werden bevorzugt nach dem Gasphasenbe-  
schichtungsverfahren oder nach dem kontinuierlichen  
Flüssigphasenbeschichtungsverfahren mit photokataly-  
tisch aktiven Schichten versehen, indem sie im Fluidbett  
behandelt werden. Grobe Partikel von über 1 mm  
Durchmesser werden vorzugsweise im kontinuierlichen  
Flüssigphasenbeschichtungsverfahren mit photokataly-  
tischen Beschichtungen versehen.

Katalysatorfestbetten können nach allen der genann-  
ten Verfahren, bevorzugt jedoch im kontinuierlichen  
Flüssigphasenbeschichtungsverfahren beschichtet wer-  
den.

In dem Fall, daß nur eine einfache photokatalytisch  
aktive Beschichtung aufgebracht werden soll, kann eine  
grobe Partikelschüttung im Festbett auch durch einfache  
Besprühen oder Übergießen beschichtet werden.  
Das kann aber vorteilhaft ebenso in einem Mischer ge-  
schehen. Dieses Verfahren eignet sich bevorzugt bei  
feinen Partikeln. Wegen der relativen Inhomogenität  
dieser Beschichtungen sind diese Verfahren jedoch bei  
multiplem Schichtaufbau nicht empfohlen.

Nach einer neuen erfindungsgemäßen Beschichtungs-  
methode, die als photokatalytisch induziertes Beschich-  
tungsverfahren bezeichnet werden kann, werden lösli-  
che oder verdampfbare oxidierbare Precursor für die  
gewünschte photokatalytische Beschichtung auf eine  
bereits photokatalytisch aktive Oberfläche aus der gelöst-  
en oder gasförmigen Phase auf den Photokatalysator-  
träger appliziert, indem sie durch photokatalytische Re-  
aktion als Oxid/Hydroxid auf dem Photokatalysator-  
träger niedergeschlagen werden. Falls der Photokatalysa-  
torträger noch inaktiv ist, kann der Träger zuvor mit  
feinen photokatalytischen Partikeln dotiert werden.  
Diese Partikel, z. B. Titandioxid, bewirken auch dann die  
Photokatalysatorprecursor-Trägerbeschichtung, wenn  
der Träger photokatalytisch inaktiv ist. Nach photoka-  
lytischer Oxid-/Hydroxidabscheidung erfolgt Kalzina-  
tion bei Temperaturen zwischen 400°C und 600°C.  
Nach dieser Methode können auch Schichten nicht pho-  
tokatalytisch wirkenden Materials erzeugt werden, wie  
z. B. Aluminiumoxid- oder Siliziumdioxidschichten.

Der besondere Vorteil dieses Verfahrens besteht in  
der Erweiterung der einsetzbaren Precurservielfalt auf  
z. B. nicht oder nur schwer hydrolysierbare Verbindun-  
gen wie Carbonyle, Metallocene, Acetylacetonate. Mit

der Methode lassen sich sowohl Photokatalysatorfest-  
bettträger als auch Partikel beschichten. Es kann im  
einen oder anderen Fall vorteilhaft sein, das photokata-  
lytisch induzierte Beschichtungsverfahren mit den ge-  
nannten anderen Methoden zur Herstellung photokata-  
lytisch aktiver Beschichtungen zu kombinieren.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der erfin-  
dungsgemäßen photokatalytisch aktiven Schichten aus  
der Gasphase besteht in der thermischen Zersetzung  
labiler Gasbestandteile wie Metallocene oder Carbony-  
le in der Gegenwart von Sauerstoff.

Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Photokata-  
lysatorenbeschichtungen können vorteilhaft je nach An-  
wendungszweck mit einem oder mehreren Cokatalysa-  
toren wie z. B. Edelmetallen, Halogenidsalzen, Aktiv-  
kohlenstoff, Mineralsäuren oder hygroskopischen Elek-  
trolyten kombiniert werden, die im Fall der Edelmetalle  
in und/oder auf die Beschichtung und bei den übrigen  
Cokatalysatoren vorteilhaft auf die Beschichtung appli-  
ziert werden können.

Es hat sich als besonders vorteilhaft für die Lebens-  
dauer des Photokatalysators herausgestellt, wenn oxida-  
tionsempfindliche Adsorbentien, Kohlenstoff oder  
Kunststoff als Träger der Photokatalysatoren oder als  
Cokatalysatoren zum Einsatz kommen, daß diese durch  
photokatalytisch inaktive Beschichtungen vor dem  
Kontakt mit dem Photokatalysator geschützt werden.  
Derart inaktive Beschichtungen bestehen bezüglich ih-  
rer Bindemittelkomponente z. B. aus Gelen, die aus der  
Hydrolyse von Kieselsäureestern, Aluminiumalkohola-  
ten, Siliziumtetrahalogenid oder Aluminiumtrihalogenid  
einzeln oder im Gemisch hervorgehen. Auch hierbei ist  
die vorherige Ausstattung der Kunststoffe oder der  
Kohlenstoffe nach der genannten Methode mit Hydrox-  
ylgruppen an der Oberfläche vorteilhaft für die Veran-  
kerung der Beschichtung. Auch diese Beschichtungen  
gehen vorzugsweise aus organischen flüssigen oder gas-  
förmigen Phasen hervor.

Durch Oxidation der Photokatalysator-Trägermetalle,  
können ebenfalls aktive photokatalytisch wirksame  
einschichtige Schichten aufgrund werden. Vorzugswei-  
se werden reine Metalle eingesetzt, die zur Schichter-  
zeugung vorzugsweise zwischen 400°C und 600°C ge-  
glüht werden in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Durch  
die Behandlungsdauer- und -temperatur kann die Dicke  
der Oxidschicht kontrolliert werden. Die entstandene  
photokatalytisch aktive Schicht kann nach dem be-  
schriebenen Verfahren durch weitere, photokatalytisch  
aktive Schichten ergänzt werden oder durch Auftragen  
von Cokatalysatoren modifiziert werden.

Eine besonders vorteilhafte Verbindung zwischen  
photokatalytisch aktiver Komponente und Träger kann  
erfindungsgemäß dadurch erhalten werden, wenn parti-  
kelförmige Photokatalysatoren einfacher Art oder sol-  
che durch Partikelbeschichtung nach dem erfindungsge-  
mäßigen Verfahren hergestellt worden sind, in eine  
schmelzflüssige oder pastöse oder zumindest noch eine  
ungeformte Trägersubstanz eingearbeitet werden und  
aus dieser schließlich die zum Photokatalysatorfestbett  
oder Photokatalysatorfluidbettartikel geformten  
Kompositsubstanz durch physikalische und/oder chemi-  
sche Reaktion hergestellt wird. Durch Erosion der  
Oberfläche der geformten Kompositartikel durch Ver-  
gasung oder Ätzen kann die Oberfläche der eingearbei-  
teten Photokatalysatorartikel dann teilweise freigelegt  
werden. Diese Art der Photokatalysatoren hat besonde-  
re Vorteile, weil

k) Cokatalysatoren und Adsorbentien wie Aktivkohle neben der photokatalytisch aktiven Substanz in ihrer Funktion nicht durch Beschichtungen blockiert werden;

l) Kunststoffe als Photokatalysatorträger Verwendung finden, weil die Trägerstoffe nicht die thermische Belastung aushalten müssen, die bei der Gelkalzination auftritt;

m) photokatalysatorpartikelhaltige Träger sich unter abrasiven Bedingungen wie z. B. Fluidbetten eignen, weil sie auch nach stärkerer Abrasion durch Freilegung neuer photokatalytischer Partikel photokatalytisch aktiv bleiben;

n) Leichtstoffe eingesetzt werden können wie z. B. EPS, die als Leichtpartikel in Photokatalysatorfluidbetten besonders vorteilhaft eingesetzt werden können.

Photokatalysatoren, die in Partikelform in die Trägerstoffe eingearbeitet werden können, werden vorteilhaft als gemahlene Fasern, Blättchen, Bläschen eingesetzt. Die Photokatalysatorschichten können dazu vorteilhaft auf Glimmer, Glas- oder Mineralfasern, Kohlefasern, Glasbläschen oder Flakeglas aufgetragen werden, bevor sie in den Photokatalysatorträger-Precursor eingearbeitet werden. Vorzugsweise werden die Träger mit bis zu 65% mit Photokatalysatorpartikeln gefüllt. Es können anstelle der erfindungsgemäß hergestellten photokatalytisch aktiven Partikel auch einfache käufliche photokatalytisch aktive Partikel wie gefülltes und kalziniertes Titandioxid, Anataspulver und ähnliches Material in die Träger eingearbeitet werden. Die Dotierung der photokatalytischen Komponenten mit Edelmetallen kann vor Einarbeitung der photokatalytischen Partikel in den Trägerprecursor geschehen. Sie ist aber auch möglich nach der Herstellung der photokatalysatorhaltigen Träger nach Freilegung der Photokatalysatorpartikel durch Erosion der Trägeroberfläche. Andere Cokatalysatoren wie Elektrolyte, Halogenidsalze, hygroskopische Elektrolyte werden vorzugsweise nach Freilegung der Photokatalysatorpartikel aufgetragen. Eine besondere Bedeutung kommt auch hier bei der Verwendung oxidationsempfindlicher Trägerstoffe der photokatalytisch aktiven Partikel dem Schutz des Trägerstoffs vor Oxidation an der Oberfläche der Photokatalysatorpartikel zu. Deshalb müssen die Photokatalysatorpartikel mit einer Schutzschicht überzogen werden, bevor sie in die Photokatalysatorträgersubstanz eingearbeitet werden. Neben Kieselgel Aluminogel oder Gemischen davon, die sich weniger leicht ablösen lassen, kann auch die Beschichtung mit temperaturbeständigen löslichen Salzen angewendet werden, um die Freilegung der oberflächlichen Photokatalysatorpartikel im Erosionsschritt möglichst einfach zu gestalten. Schwerlösliche Salze wie Alkalisilikat, Borate, Calciumcarbonat sind bevorzugt. Nach Erosion des Photokatalysatorträgers kann dann diese Schutzschicht selektiv ohne Schaden für die photokatalytische Aktivität der in den Träger eingebetteten Partikel mit wäßrigem Lösungsmittel entfernt werden.

In Trägerstoffe eingearbeitete photokatalytisch aktive Partikel können z. B. in der Form von Kunststoffborsten, expandierten Polystyrolsphären, Schaumglas, Keramikschäum oder Aktivkohleformlingen als Photokatalysatoren angewendet werden.

Eine besondere Bedeutung kommt den Strahlenquellen im Photokatalysatorfest- oder -fluidbett zu. Diese sollen das Bett gleichmäßig bestrahlen, die Regenera-

tion des Bettes nicht behindern und gegen die Wirkung von Salzen, Säuren und sonstigen Mineralisationsprodukten geschützt sein.

Diese werden daher vorzugsweise durch Quarzglasrohre oder Quarzglasplatten vor direktem Kontakt mit Waschflüssigkeit oder Katalysatorpartikeln geschützt.

Die erwähnte Regenerationsphase des Photokatalysators besteht vorzugsweise aus einer Elektrolyt-Wäsche und einer daran anschließenden Trocknung. Die Wäsche geschieht vorzugsweise durch Berieseln oder Überfluten des Photokatalysators mit wäßriger Waschlösung. Bei Photokatalysatorbetten reicht es auch aus, nach der Wäsche durch Hindurchleiten von vorzugsweise erwärmtem Gas den Katalysator zu trocknen. Bei Photokatalysatorfluidbetten mit feinteiligen Partikeln werden vorzugsweise die bekannten Techniken der partikelschonenden Schlamm-trocknung die z. B. Dekantier- und/oder Filtrationsschritte beinhaltet Verfahren, die als Endprodukte der Schlamm-trocknung Teilchenagglomerate liefern, sind allerdings unerwünscht.

Bei Photokatalysatorfluidbetten mit groben Partikeln mit Partikeldurchmessern von vorzugsweise größer 1 mm, wie z. B. kunststoffgebundenen oder kohlenstoff- oder glasgebundenen Leichtstoffphotokatalysatoren, bei denen vorzugsweise Partikelgrößen bis zu 10 mm vorkommen können, und Dichten von vorzugsweise kleiner 0,5 g/cm<sup>3</sup>, genügt zur Trocknung die Fluidisierung im Trockengasstrom gegebenenfalls unter Zuhilfenahme der Partikelfluidisierung durch Vibration. Die Beheizung des Photokatalysatorbettes ist eine weitere Möglichkeit der Trocknung. Das kann z. B. geschehen durch indirekte Beheizung z. B. mit Dampf oder Wärmeträgeröl oder elektrische Einrichtungen, Widerstands- oder Induktionsbeheizung oder direkte Heizmethoden wie z. B. Mikrowellenheizung.

In einigen Fällen kann es angezeigt sein, z. B. wenn leicht verdampfbare Mineralisationsprodukte auf dem Photokatalysatorbett angereichert sind, wie z. B. Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure, Ammonsalze, Schwefel, Schwefelsäure, ganz auf die Wasserwäsche als Photokatalysatorbett-Regenerationsmittel zu verzichten und zur Regeneration das Photokatalysatorbett soweit zu erwärmen, bis die Kontaminanten mit der Gasphase ausgetragen werden können. Vorzugsweise werden Desorptionstemperaturen von 200°C bis 600°C angewendet.

Diese Methode hat den Vorteil, daß ggf. zu reinigende wäßrige Phasen nicht durch die Mineralisationsprodukte kontaminiert werden. Das kann auch dadurch erreicht werden, daß der Photokatalysator vor dem Benetzen mit dem zu reinigenden Wasser durch einen separaten Waschwasserstrom gereinigt wird.

Die Photokatalysatorbettregeneration kann kontinuierlich und diskontinuierlich geschehen.

Die diskontinuierliche Photokatalysatorfestbettregeneration wird dabei vorzugsweise an einem fest in einem Behälter angeordneten Photokatalysatorfestbett vorgenommen. Dabei wird vorzugsweise mit mehreren Photokatalysatorfestbetten gearbeitet, damit während der Regenerationsphase die Reinigungsoperation in einem anderen noch hinreichend wirksamen Photokatalysatorfestbett vorgenommen werden kann. An einem Festbett geschehen somit die Schritte der photokatalytischen Aktion und der Photokatalysatorregeneration zeitlich nacheinander bei der Betrachtung eines Photokatalysatorfestbettes. Die kontinuierliche Photokatalysatorfestbettregeneration wird vorzugsweise an einem kontinuierlich durch einen oder mehrere Regenera-



tionssegmente hindurchbewegten vorzugsweise rotierenden Photokatalysatorfestbett vorgenommen. Bei diesem Verfahren geschehen die Schritte Photokatalyse und Photokatalysatorregeneration gleichzeitig.

Die Photokatalysatorfluidbettregeneration kann ebenfalls diskontinuierlich geschehen mit zeitlicher Abfolge der Schritte Photokatalyse und Photokatalysatorregeneration. Die kontinuierliche Photokatalysatorfluidbettregeneration wird vorzugsweise derart durchgeführt, daß aus dem Photokatalysatorfluidbett kontinuierlich ein kleinerer Teil ausgeschleust wird zur Regeneration. Der regenerierte Photokatalysator wird kontinuierlich dem Photokatalysatorfluidbett wieder zugeführt. Auch hier geschieht der Schritt Photokatalyse und der Schritt Photokatalysatorregeneration gleichzeitig.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich sehr vorteilhaft zur Wasserreinigung einsetzen, indem als Waschwasser ein kontaminiertes Abwasser eingesetzt wird. Dabei nimmt der Photokatalysator in der Waschwasserkontaktphase sorptiv und/oder adhäsiv die im Waschwasser vorhandenen Schadstoffe auf, die dann in der Gasphase photokatalytisch abgebaut werden. In dem Fall, daß das Abwasser flüchtige Kontamination enthält, wird der Trockenluftstrom vorzugsweise dem zur photokatalytischen Regeneration des Photokatalysators eingesetzten Gasstrom zugesetzt oder als solcher verwendet.

In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens zur Wasserreinigung kann der Trockenluftstrom oder ein separater Luft- oder Gasstrom zum Strippen von in dem zu reinigenden Wasser vorhandenen flüchtigen Kontaminanten verwendet werden. Die erhaltene, die Kontaminanten enthaltende Gasphase kann in ihrem vollen Umfang oder teilweise ggf. nach Verwendung als Trockenluft am Photokatalysator abgereinigt werden und ggf. im Kreislauf geführt werden.

Für die Entfernung von Kontaminanten aus wäßrigen Lösungen kann das Photokatalysatorfluidbettverfahren eingesetzt werden als auch das Photokatalysatorfestbettverfahren.

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der Gasstrom zur photokatalytischen Regeneration des Photokatalysators von anhaftenden bzw. sorbierten Kontaminanten aus der Waschwasserphase ebenfalls Kontaminanten enthalten darf, die zusätzlich am Photokatalysator zersetzt werden, ohne daß es für den Prozeß bzw. den Photokatalysator von Nachteil sein müßte.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, z. B. dann, wenn die Wärmeenergie, die durch die Wirkung der Trocknungsluft erwärmung und/oder der thermischen Energie, entsprechend der Photoquellenenergieabgabe in der Abluft aus dem erfindungsgemäßen Verfahren enthalten ist, sinnvoll wieder zu verwenden. Deshalb kann es vorteilhaft sein, die erwärmte Reinluft oder ein sonstiges so erhaltenes Reingas im Kreislaufverfahren immer wieder zu verwenden. So kann z. B. das Reingas als Strippgas zur Waschwasserreinigung im Kreislauf über den Photokatalysator geführt werden, wobei allerdings das Reaktionsmittel, z. B. in diesem Fall der zur Oxidation der Kontaminanten verbrauchte Sauerstoff von Zeit zu Zeit zu ersetzen ist.

Als erfindungsgemäße Verfahrensvariante zur Photokatalysatorregeneration soll noch die diskontinuierliche Wäsche im Zentrifugalfeld erwähnt werden, die den Vorteil hat, daß der Trocknungsschritt zum Wegfall kommen kann oder zumindest verkürzt werden kann. In einer entsprechenden vorteilhaften Ausführungsform kann dabei das Waschwasser von der Achse her auf das

rotierende den Photokatalysator enthaltende Bett gesprüht werden. In einer Abwandlung dieser als Zentrifugalwäsche bezeichneten Photokatalysatorregeneration kann die Zentrifugalwirkung auch auf das Abschleudern des aus der Wäsche noch am Photokatalysatorbett anhaftenden Waschmediums beschränkt werden.

Wegen ihrer chemischen Resistenz gegen Mineralsäuren- und sonstigen Elektrolytgriff eignen sich die erfindungsgemäßen Photokatalysatoren besonders für die Anwendung des photokatalytischen Verfahrens, in dem Elektrolyte und/oder Halogenverbindungen als Promotoren zum Einsatz gebracht werden. So wurde festgestellt, daß geringe Elektrolytmengen die photokatalytischen Umsetzungen generell erhöhen können, speziell dann, wenn der Wassergehalt im Rohgas gering ist oder fehlt, und daß ionogen oder kovalent gebundenes Halogen in Halogenverbindungen den Abbau einer Reihe von Stoffen wie  $O_3$ ,  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $SO_2$ , Aliphaten am Photokatalysator erheblich beschleunigt.

Ähnliches gilt für die Verwendung von aggressiven Reaktionsmitteln in dem erfindungsgemäßen Verfahren wie z. B. Ozon, Wasserstoffperoxid, Persäuren, elementare Halogene, Schwefelwasserstoff, gegen die die erfindungsgemäßen Photokatalysatoren ebenfalls beständig sind.

Die Promotorwirkung der Halogene auf den Schadstoffabbau am Photokatalysator, speziell dann, wenn organische Halogenverbindungen als Promotor verwendet werden kann, zusätzlich durch die Anwesenheit von aktivem Kohlenstoff am Photokatalysator verstärkt werden. Darüber hinaus wirkt sich aktiver Kohlenstoff auch auf den vollständigen oxidierenden Abbau von organischen Halogenverbindungen zu Halogenwasserstoff und/oder dessen Salzen beschleunigend aus, wobei speziell die Bildung von Phosgen und elementaren Halogenen vermindert wird.

Unter Anwendung von Sauerstoff als Reaktionsmittel in der Gegenwart von Wasser lassen sich die folgenden organisch oder anorganisch gebundenen Elemente in die jeweils genannten Mineralisationsprodukte umwandeln:

Wasserstoff zu Wasser  
Kohlenstoff zu Kohlendioxid  
Sauerstoff zu Wasser  
Schwefel zu Schwefelsäure/Sulfat<sup>1)</sup>  
Halogen zu Halogenwasserstoff/Halogenid<sup>1)</sup>  
Stickstoff zu Salpetersäure/Nitrat/Stickstoff<sup>1)</sup>  
Phosphor zu Phosphorsäure/Phosphat<sup>1)</sup>  
Halbmetall zu Halbmetalloxid/-hydroxid<sup>2)</sup>  
Metall zu Metalloxid/-hydroxid/Metallsalz<sup>2)</sup>  
Schwermetall zu Schwermetalloxid/-hydroxid/Schwermetallsalz<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Regeneration durch Wäsche und/oder thermische Desorption

<sup>2)</sup> Regeneration durch Wäsche

Mit den beschriebenen Photokatalysatoren lassen sich jedoch auch Abbaureaktionen unter Einwirkung von Reduktionsmitteln durchführen wie z. B. die Reduktion von nitrosen Gasen oder Salpetersäure bzw. Nitrat mit Ammoniak, Wasserstoff und/oder Kohlenwasserstoff oder sonstigen reduzierenden Stoffen zu Stickstoff. Weiterhin gelingt unter anaeroben Bedingungen der Abbau von Schwefelhexafluorid, Fluorkohlenwasserstoffverbindungen, wie sie z. B. unter den Handelsnamen Halone®, Freone® oder Frigene® bekannt sind so-



wie ähnliche abbauresistente Halogenverbindungen unter der Einwirkung von Reduktionsmitteln wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und ähnlichen Reduktionsmitteln, die zweiwertigen Schwefel enthalten. Die Umsetzungen mit den Schwefelverbindungen als Reduktionsmittel gelingen besonders gut an den erfindungsgemäßen Photokatalysatoren, wenn diese eines oder mehrere Elemente aus den Reihen der Lanthaniden, Actiniden sowie Yttrium oder Scandium enthalten. Die gleichzeitige Anwesenheit von Ammoniak oder ammoniakabspaltenden Stoffen wie Harnstoff oder Hydrazin wirkt sich bei diesen Umsetzungen ebenfalls vorteilhaft aus. Ammoniak oder ammoniakabspaltende Stoffe wirken sich darüber hinaus auch auf die Mineralisation saure Mineralisationsprodukte bildender Stoffe auf dem Photokatalysator positiv aus.

In den nachfolgenden Beispielen werden die Vorteile der erfindungsgemäßen Photokatalysatoren gezeigt und darüber hinaus einige Anwendungsmöglichkeiten aufgeführt, die sich sowohl auf den oxidierenden als auch reduzierenden Abbau unerwünschter Stoffe aus gasförmigen und flüssigen Phasen beziehen. Von diesen unerwünschten Stoffen werden organische und anorganische Stoffe oder Gemische beider behandelt.

#### Beispiel 1

Zwischen zwei mit zentralen kreisförmigen Ausnehmungen versehenen kreisförmigen Siebplatten, deren Abstand voneinander durch 6 Gewindestäbe parallel fixiert ist, werden zu Spiralen geformte Drähte von 0,1 mm Drahtdurchmesser aus Titan gespannt. Der Siebplattendurchmesser beträgt ca. 150 mm und der Durchmesser der kreisförmigen Ausnehmungen 50 mm. Dadurch entsteht ein Photokatalysatorfestbettträger von Hohlzylindergestalt und einer Zylinderlänge von 500 mm. Der derart vorbereitete Photokatalysatorfestbettträger wird zunächst 5 h bei 500°C an der Luft temperiert und danach unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre langsam abgekühlt. Danach wird der Festbettträger in eine 0,5%ige Lösung von Eisen(III)chlorid in Perchlorsäure eingetaucht und nach 10 min Einwirkungszeit langsam aus der Lösung herausgezogen, bei 40°C und <30% relativer Luftfeuchtigkeit abtrocknen lassen und anschließend bei 20°C und feuchter Luft mit mehr als 70% Luftfeuchtigkeit sowie einem Ammoniakgehalt von ca. 5 g/m<sup>3</sup> 2 h lang behandelt. Danach wird mit Wasser chloridfrei gespült, bei 50°C getrocknet und der Vorgang noch einmal wiederholt. Der derart behandelte Photokatalysatorträger wird danach eingetaucht in eine Lösung, enthaltend 5 Teile Butylpolytitanat und 15 Teile Wismuttriisopropylat in 800 Teilen n-Butanol. Der Photokatalysatorträger wird 10 min in der Lösung belassen, danach langsam herausgezogen und anschließend in Luft von <30% relativer Luftfeuchtigkeit 20 min lang getrocknet und danach in Luft von 20°C und ca. 75% rel. Luftfeuchtigkeit 1 Tag lang belassen. Auch dieser Vorgang wird wiederholt. Danach wird der Photokatalysatorträger 2 h lang auf eine Temperatur von 450°C erwärmt. Schließlich wird der so behandelte Photokatalysatorträger in eine Lösung, enthaltend 20 Teile Butylpolytitanat in 800 ml iso-Propanol eingetaucht. Nach 20 min Tauchzeit wird langsam herausgezogen zunächst 2 h bei 40°C in Luft mit <30% relativer Feuchte getrocknet und danach in Luft von 20°C und ca. 75% rel. Luftfeuchtigkeit 1 Tag lang belassen. Der Vorgang wird wiederholt und danach wird der Photokatalysatorträger in eine 5%ige Palladiumacetatlösung getaucht, 5 min

darin belassen und an der Luft trocknen lassen. Danach wird der Photokatalysatorträger mit einer Aufheizrate von 5°C/min an der Luft auf 600°C erwärmt und bei dieser Temperatur 1 h belassen. Danach wird abgekühlt. Das Photokatalysatorbett ist fertiggestellt.

Das derart fertiggestellte Photokatalysatorfestbett wird in ein innen mit einer Hochglanzverchromung versehenes zylindrisches Blechgefäß von 150 mm Innendurchmesser dicht eingepaßt. In die innere Ausnehmung wird ein Quarzrohr mit 50 mm Außendurchmesser so eingeführt, daß es oben und unten durch Ausnehmungen am Boden und Deckel des Gefäßes herausragt. Das Gefäß enthält am Boden eines Gaseinlaßstutzen für das Rohgas und am Deckel einen Gasauslaßstutzen für das Reingas. In das Innere des Quarzglasrohres wird zentrisch ein zylindrischer 200-Watt-Niederdruck-UV-Strahler eingeführt. Durch den Gaseinlaßstutzen wird Luft von 20°C mit 70% relativem Feuchtigkeitsgehalt eingeblasen, die 5 mg/m<sup>3</sup> 1-Butanthiol, 2 mg/m<sup>3</sup> Buttersäure, 2 mg/m<sup>3</sup> 1-Butylamin, 50 mg/m<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff und 100 mg/m<sup>3</sup> Schwefelwasserstoff sowie 80 mg/m<sup>3</sup> Ammoniak enthält. Die Luft wird in einer Menge eingeleitet, daß sie ungefähr 5 sek Aufenthaltszeit am Photokatalysatorfestbett hat. Das Rohluftgemisch hat einen penetranten, nahezu unerträglichen Geruch. Die Reinluft dagegen hat nur noch einen schwachen Geruch. Nach einer Laufzeit von 5 h nimmt der Reinluftgeruch zu. Zu diesem Zeitpunkt wird der Versuch unterbrochen, und das Photokatalysatorfestbett 10 min lang mit Wasser geflutet. Danach wird das Wasser abgelassen und mit 150°C heißer Luft trockengeblasen. Danach wird der Versuch fortgeführt. Es werden die anfänglichen Reinigungsgrade erzielt. Auch nach mehreren Photooxidations-/Waschzyklen bleiben die Verhältnisse konstant. Optisch wird an dem Photokatalysator keine Veränderung festgestellt.

#### Vergleichsbeispiel 2

Entsprechend der Methode, die in der WO 91/09823 vom 11. Juli 1991, Seite 40 angegeben ist, wird 50 g Titandioxid-Pulver der Spezifikation P 25 von der Firma Degussa in 1 l Wasser aufgeschäumt und in diese Aufschäumung ein entsprechend Beispiel 1 hergestelltes unbeschichtetes Photokatalysatorfestbettträgergestell eingetaucht. Anschließend wird das im Tauchverfahren mit der TiO<sub>2</sub>-Suspension beschichtete Photokatalysatorfestbettträgergestell luftgetrocknet und anschließend 12 h lang auf 125°C erwärmt. Danach wird kontaminierte Luft entsprechend Beispiel 1 über den in das Beispiel 1 beschriebene Gehäuse mit dem Photokatalysatorfestbett geleitet. Die Reinluft hat von Beginn an einen wesentlich intensiveren Geruch als in Beispiel 1. Dieser wird bereits nach einer Laufzeit des Versuchs von 2 h wesentlich intensiver. Danach wird der Versuch unterbrochen und das Photokatalysatorfestbett gewaschen wie im Beispiel 1 beschrieben. Dabei löst sich der größte Teil der Titanoxidpartikel vom Photokatalysatorfestbett ab. Der Versuch wird danach abgebrochen. Damit hat der Versuch gezeigt, daß der Photokatalysator herkömmlicher Herstellungsart keine Erosionsbeständigkeit unter Regenerationsbedingungen hat und darüber hinaus eine geringere Aktivität aufweist.

#### Beispiel 3

Glas-Bläschen des Typs A 16/500 mit einer Schüttdichte von 0,1 kg/l von der Firma 3M Deutschland

GmbH. mit Bläschendurchmessern von unter 100 mm werden bei 130°C in einem trockenen Stickstoff-Strom fluidisiert, dem 5 g/m<sup>3</sup> FeCl<sub>3</sub> und 3 g/m<sup>3</sup> TiCl<sub>4</sub> beige-  
 mischt sind. Nach 10 min wird reiner Stickstoff zur Fluid-  
 isierung benutzt bei unveränderter Temperatur. Nach  
 2 min wird dem reinen Stickstoff Wasserdampf in einer  
 Menge von 10 Vol.-% beige mischt. Nachdem der aus-  
 tretende Stickstoff chlorwasserstofffrei ist, wird die  
 Wasserdampfzumischung gestoppt und dafür wieder  
 5 g/m<sup>3</sup> FeCl<sub>3</sub> und 3 mg/m<sup>3</sup> TiCl<sub>4</sub> beige mischt. Der Zy-  
 klus FeCl<sub>3</sub>/TiCl<sub>4</sub>-Beschichtung/Hydrolyse wird insge-  
 samt 20mal wiederholt. Danach wird mit der Behand-  
 lung fortgefahren, jedoch mit 10 g/m<sup>3</sup> TiCl<sub>4</sub> ohne weite-  
 re EisenIIIchloridbeimischung. Die TiCl<sub>4</sub>-Behandlung  
 mit anschließender Hydrolyse wird 40mal wiederholt.  
 Schließlich wird dem Stickstoff in einer Menge von  
 1 g/m<sup>3</sup> eine 10%ige Palladiumacetatlösung als Aerosol  
 beige mischt. Gleichzeitig wurde dabei das Fluidbett mit  
 einem 200-Watt-Hochdruck-Quarz-Glas-UV-Strahler  
 beleuchtet. Die Behandlung wurde abgebrochen, nach-  
 dem sich die Fluidbettfarbe von ursprünglich rot nach  
 dunkelgraurot verfärbt hatte. Anschließend wurde im  
 Stickstoffstrom, dem 10% Wasserdampf beige mischt  
 waren, 20 min lang auf eine Temperatur von 500°C auf-  
 geheizt und danach abkühlen lassen. Nach dieser Be-  
 handlung ist der Photokatalysator fertiggestellt.

Mittels eines mit 200 mg/m<sup>3</sup> Dibrombenzol, 200 mg/  
 m<sup>3</sup> Toluol und 300 mg/m<sup>3</sup> Ammoniak kontaminierten  
 Luftstroms von 20°C und 90% relativem Feuchtegehalt  
 wurde der Photokatalysator beaufschlagt, und zwar so,  
 daß die gesamten Photokatalysatorpartikel als Fluidbett  
 vorlagen. Das Fluidbett wurde in einem Quarzglasrohr  
 von 50 mm Außendurchmesser mit Siebbaden durchge-  
 führt. Das Fluidbett wurde dabei von einer Seite des  
 Quarzglasrohres mit einem 200-Watt-Niederdruck-  
 quarzglas-UV-Strahler beleuchtet.

Die Aufenthaltszeit der Luft am Fluidbett lag bei  
 2,5 sek. Das Fluidbettvolumen betrug ca. 1 l. Unter die-  
 sen Bedingungen erfolgt vollständiger Abbau der Kon-  
 taminanten. Nach 4 h Laufzeit läßt die Abbauleistung  
 auf Grund der Ammoniumbromidabscheidung auf dem  
 Katalysator nach. Der Versuch wurde unterbrochen  
 und der Photokatalysator durch Erwärmen mit heißem  
 Stickstoff auf 250°C regeneriert. Dabei wurde Stickstoff  
 in einer Menge durch das Bett geblasen, daß der ge-  
 samte Photokatalysator im fluidisierten Zustand war.  
 Der heiße ammoniumbromidbeladene Stickstoff wurde  
 anschließend in einer Waschsäule gereinigt und wieder-  
 aufgeheizt rezykliert. Nachdem kein Bromid mehr aus-  
 gewaschen wurde, wurde die Regeneration abgebro-  
 chen und mit der Beladung fortgefahren. Auch nach  
 mehreren Beladungs- und Regenerationszyklen war  
 kein Nachlassen der katalytischen Aktivität feststellbar.

#### Beispiel 4

Die entsprechend Beispiel 3 gewonnenen photokata-  
 lytisch aktiven Glasbläschen wurden unter Bestrahlung  
 mit einer 200-Watt-Niederdruckquarzlampe in einem  
 wasserfreien Luftstrom fluidisiert, dem 200 mg/m<sup>3</sup> Alu-  
 miniumtriisopropylat beige mischt waren. Die Behand-  
 lung der Glasbläschen wurde so lange fortgesetzt, bis  
 keine Abscheidung von Aluminiumhydroxid mehr auf  
 dem Katalysator erfolgte, d. h. bis alle photokatalytisch  
 aktiven Stellen des Katalysators durch die inaktive Alu-  
 miniumhydroxidschicht abgedeckt waren.

Anschließend wurden 50 Volumenteile der so behan-  
 delten Glasbläschen mit 50 Volumenteilen einer flüssi-

gen Mischung, enthaltend 750 g Steinkohlenteerhart-  
 pech mit einem Einweichungspunkt von 160°C und  
 250 g Naphthalin unter Rühren miteinander vermischt.  
 Dann wurde das flüssige Gemisch mit einer Temperatur  
 von 180°C durch eine Düse von 0,6 mm Innendurchmes-  
 ser in eine gerührte und auf 30°C gekühlte n-Hexanlö-  
 sung gepreßt. Dabei bildeten sich in der n-Hexanlösung  
 Sphären von ca. 0,5 mm Durchmesser. Nach 3stündigem  
 Rühren der n-Hexan-Sphären-Suspension war der  
 überwiegende Naphthalin-Anteil aus den Sphären in  
 das n-Hexan diffundiert. Die erhaltenen erstarrten  
 Sphären wurden aus dem n-Hexan herausgenommen  
 und dann unter Sauerstoff langsam auf eine Temperatur  
 von 300°C erwärmt (ca. 3°C/min Aufheizge-  
 schwindigkeit). Bei der Temperatur von 300°C wurde  
 3 h belassen unter weiterer Zugabe von Sauerstoff. Da-  
 nach wurde unter Stickstoff langsam (10°C/min) auf ei-  
 ne Endtemperatur von 850°C erwärmt und bei dieser  
 Temperatur 1 h lang Wasserdampf über die Sphären  
 geleitet zur Aktivierung des Pyrolysekohlenstoffs und  
 zur Freilegung der oberflächlich positionierten Glas-  
 bläschen. Danach wurde abgekühlt und mit 10%iger  
 Natronlauge gewaschen bei 50°C. Anschließend wurde  
 mit verdünnter Schwefelsäure und danach Wasser neu-  
 tral gewaschen und dann unter leichtem Rühren in eine  
 wäßrige Lösung gegeben, enthaltend 1 g/l Palladium-  
 acetat und 3 g/l Silbernitrat. Es wird 10 min in der Lö-  
 sung durchbewegt und danach von der Lösung die  
 Sphären abgetrennt gewaschen und getrocknet. Die er-  
 haltene palladium- und silberchloridhaltige Aktivkohle  
 wird schließlich noch unter Stickstoff auf 300°C er-  
 wärmt und bei dieser Temperatur noch 1/2 h belassen.

Der Photokatalysator ist nun fertiggestellt. Die pho-  
 tokatalytischen Bestandteile sind durch eine Alumi-  
 numoxidschicht von der Aktivkohle getrennt, um eine  
 photooxidativen Abbau der Aktivkohle zu verhindern.

Der Photokatalysator wurde eingesetzt im Photoka-  
 talsator-Fluidbett, das durch Vibration einer silikon-  
 gumbeschichteten Edelstahlplatte erzielt wurde. Das  
 Fluidbett erstreckt sich dabei vertikal 30 mm zwischen  
 der Edelstahlplatte und einer ebenen zu der Edelstahl-  
 platte parallelen Quarzglasplatte. Die horizontalen Ab-  
 messungen des rechtwinklig angeordneten Photokata-  
 lysatorfluidbetts betragen 200 x 300 mm. Rohgasein-  
 gangsseitig und reingasausgangsseitig auf den beiden  
 Schmalseiten des Fluidbetts befinden sich Edelstahl-  
 drahtgewebe, um die Fluidbettpartikel zurückzuhalten  
 und um gleichzeitig den Gasdurchgang in das und aus  
 dem Fluidbett zu ermöglichen.

Das Fluidbett wird von oben mit einem zylindrischen  
 Niederdruckquarzglas-UV-Strahler mit einer Leistung  
 von 200 Watt bestrahlt. Das zu behandelnde Gas ist Luft  
 mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 80% enthält 20 mg/  
 m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>, 10 mg/m<sup>3</sup> CO, 10 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub>, 5 mg/m<sup>3</sup> NO,  
 5 mg/m<sup>3</sup> N<sub>2</sub>O und 5 mg/m<sup>3</sup> Perchlorylen.

Die Gasmenge wird so reguliert, daß die Aufenthalts-  
 zeit des Gases im Photokatalysatorbett 5 sek beträgt.  
 Die Temperatur des Rohgases liegt bei 20°C.

Unter diesen Bedingungen werden ca. 50% N<sub>2</sub>O, 90%  
 CO und ca. 99% der übrigen Kontaminanten abgebaut.  
 Phosgen oder elementares Chlor können in der Reinfluft  
 nicht nachgewiesen werden. Nach 10 Stunden Versuchs-  
 zeit fällt der Umsatz allmählich ab und liegt nach 14 h  
 bei 50% der Anfangswerte. Danach wird die Gasbe-  
 handlung abgebrochen und das Fluidphotokatalysator-  
 bett mit deionisiertem Wasser gespült. Anschließend  
 wird das Bett mit heißem Stickstoff im Fluidbettzustand  
 auf 120°C aufgewärmt. Danach wird der Versuch mehr-

fach wiederholt. Es ergeben sich dabei keine wesentlichen Veränderungen gegenüber dem Anfangszustand.

#### Beispiel 5

Photokatalytisch aktive Glas-Bläschen, die entsprechend Beispiel 3 hergestellt werden, werden in eine gerührte Lösung von 10 Teilen Thoriumtetracyclooctadienid in 400 Teilen Aceton unter Rühren gegeben. Nach 5 min Rühren wird filtriert und der Filtrückstand unter langsamem Durchbewegen getrocknet. Anschließend werden die Bläschen im CO<sub>2</sub>-freien Luftstrom fluidisiert und mit einem 200-Watt-UV-Niederdruckstrahler bestrahlt. Die Bestrahlung wird beendet, wenn die Abluft CO<sub>2</sub>-frei ist. Anschließend werden die Bläschen 1 h lang auf 500°C erwärmt und danach erneut mit Thoriumtetracyclooctadienid behandelt, filtriert, getrocknet und bestrahlt und wiederum kalziniert. Der Vorgang wird insgesamt 20mal wiederholt. Nach dem letzten Schritt werden die Glasbläschen in eine gerührte Lösung von 10 Teilen Palladium II-Acetylacetonat und 15 Teilen Thoriumtetracyclooctadienid in 400 Teilen Aceton unter Rühren gegeben und wie vorher weiterbehandelt. Danach ist der Photokatalysator fertiggestellt. Mittels eines mit 10 mg/m<sup>3</sup> Schwefelhexafluorid, 10 mg/m<sup>3</sup> Difluordibrommethan, 50 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub>, 20 mg/m<sup>3</sup> N<sub>2</sub>O, 20 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>, 100 mg/m<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> und 2 g/m<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> sowie 15 g/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O enthaltenden Stickstoffstroms mit einer Temperatur von 28°C wurde der Photokatalysator beaufschlagt, und zwar in einer leicht modifizierten Apparatur, wie sie in Beispiel 3 beschrieben wurde. Durch Verlängern des Quarzglasrohres und Einschütten einer größeren Menge Photokatalysator wurde erreicht, daß die Aufenthaltszeit des Gases in dem Photokatalysatorfluidbett auf 4,5 sek vergrößert wurde. Wegen der höheren Fluidbettschicht wurden zwei 200-Watt-UV-Strahler eingesetzt. Im übrigen wurde bezüglich der Versuchsdurchführung analog wie in Beispiel 3 verfahren. Folgende Abbaugrade wurden erzielt:

Schwefelhexafluorid	98%
Difluordibrommethan	98%
NO <sub>2</sub>	100%
N <sub>2</sub> O	60%
SO <sub>2</sub>	100%
NH <sub>3</sub>	40%
CS <sub>2</sub>	95%

Als neue Kontaminante im Abgas erschien H<sub>2</sub>S in einer Konzentration von über 1 g/m<sup>3</sup> sowie Wasserstoff und nicht identifizierte organische Schwefelverbindungen. Nach einer Versuchsdauer von 6 h ließ die Katalysatorwirkung nach. Zur Regeneration wurde das Katalysatorfluidbett auf 500°C erwärmt durch Erwärmung mit heißem Stickstoffgas und elektrische Beheizung des Fluidbettes. Der die desorbierten Stoffe enthaltende Stickstoff wird abgekühlt durch Wasserwäsche und recycelt. In dem Waschwasser ist Elementarschwefel suspendiert. In gelöster Form wird in dem Waschwasser Ammonium, Bromid, Chlorid und Fluorid nachgewiesen. Die Regeneration wird abgebrochen, wenn im Waschwasser kein Elementarschwefel und/oder keine erhöhte Leitfähigkeit mehr festzustellen ist. Der regenerierte Fluidbettphotokatalysator zeigt die gleiche Aktivität wie der frische Photokatalysator.

Nach einer Reihe von Reaktions-/Regenerationszyklen kommt es zu einem Photokatalysatoraktivitätsver-

lust, der durch UV-Behandlung bei Zimmertemperatur in oxidierenden Gasphasen wie z. B. Luft vollständig beseitigt werden kann. Dabei werden die auf dem Katalysator verbliebenden schwefelorganischen Rückstände zu Schwefelsäure, Kohlendioxid und Wasser umgesetzt.

#### Patentansprüche

1. Photokatalysatoren zum Abbau organischer und/oder anorganischer Stoffe in gasförmigen und wäßrigen Phasen, die mindestens eines der Kriterien

- Beständigkeit gegen saure und neutrale Elektrolyte,
- Beständigkeit gegen alkalische Elektrolyte,
- Beständigkeit gegen Naß-/Trockenwechselbeanspruchung,
- Strahlungsbeständigkeit gegen UV-Strahlen in oxidierenden Medien,
- Strahlungsbeständigkeit gegen UV-Strahlen in reduzierenden Medien,
- Beständigkeit gegen vielfache Erdbeschleunigung,
- Dunkelrotglutbeständigkeit,
- Temperaturwechselbeständigkeit

erfüllen.

2. Photokatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie kontinuierlich oder diskontinuierlich durch mindestens einen der Regenerationsschritte

- Elektrolytwäsche,
- Trocknung,
- Zentrifugation,
- thermische Desorption im Maximum bis zu 600°C

regeneriert werden.

3. Festbettphotokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie unbewegt sind und diskontinuierlich regeneriert werden.

4. Festbettphotokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie bewegt sind und kontinuierlich oder diskontinuierlich regeneriert werden.

5. Fluidbettphotokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie kontinuierlich oder diskontinuierlich regeneriert werden.

6. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese einfach oder mehrfach nach dem Sol-Gel-Verfahren aus der Flüssigphase oder nach dem Verfahren zur Abscheidung hydrolysefähiger Stoffe aus der Gas- oder Flüssigphase an hydrolysefähigen Oberflächen mit anschließender Hydrolyse der oberflächengebundenen Stoffe in der Gas- oder Flüssigphase als Gel abgeschieden werden und danach einer Kalzination unterworfen werden.

7. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese einfach oder mehrfach auf photokatalytisch aktiven Oberflächen oder durch Dotierung mit photokatalytisch aktiven Partikeln aktivierten Oberflächen durch photokatalytisch oxidative Abscheidung von Oxiden und/oder Hydroxiden von Elementen, die photokatalytisch aktive Oxide bilden und anschließend Kalzinationsschritt hergestellt werden unter vorzugsweiser Verwendung von Carbonyl- und/oder organische Reste und/

oder Hydridwasserstoff und/oder Cyclopentadienid enthaltenden Elementverbindungen.

8. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zuunterst eine photokatalytisch inaktive Beschichtung enthält, die nach dem Sol-Gel-Verfahren aus der Flüssigphase oder nach dem Verfahren zur Abscheidung hydrolysefähiger Stoffe aus der Gas- oder Flüssigphase an hydroxylgruppenhaltigen Oberflächen mit anschließender Hydrolyse der oberflächengebundenen Stoffe in der Gas- oder Flüssigphase hergestellt ist und daß diese, gegebenenfalls gemeinsam mit darüber abgeschiedenen photokatalytisch aktiven Schichten einer Kalzination unterworfen wird, hergestellt wird. 5 10 15

9. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zuunterst eine photokatalytisch inaktive Beschichtung enthält, die einfach oder mehrfach auf photokatalytisch aktiven Oberflächen oder auf Oberflächen, die durch Dotierung mit photokatalytisch aktiven Partikeln behandelt sind durch photokatalytisch oxidative Abscheidung von Oxiden und/oder Hydroxiden von Elementen, die keine photokatalytisch aktiven Oxide bilden, abgeschieden wird und gegebenenfalls, auch gemeinsam mit darüber abgeschiedenen photokatalytisch aktiven Schichten, einer Kalzination unterworfen wird, hergestellt werden unter vorzugsweiser Verwendung von Silizium und/oder Aluminium enthaltenden organischen und/oder Hydrid enthaltenden Verbindungen. 20 25 30

10. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die photokatalytisch inaktiven Schichten, die nach den Ansprüchen 8 und 9 darin enthalten sein können, vorzugsweise überwiegend aus Oxiden von Aluminium und/oder Silizium bestehen. 35

11. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß diese unter Verwendung eines oder mehrerer der flüchtigen und/oder in organischen Lösungsmitteln löslichen Halogenide, Oxyhalogenide und Alkoxide hergestellt werden. 40

12. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus mehreren photokatalytisch aktiven Schichten besteht. 45

13. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus mehreren Schichten besteht, von denen die darüberliegende(n) Schicht(en) kurzwelligere Photonen absorbieren als die darunterliegende(n) Schicht(en). 50

14. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der bezüglich des Lichtwellenlängensabsorptionsspektrums gleichförmig absorbierende Schichtanteil eine Schichtdicke von mindestens 500 nm hat. 55

15. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß diese auf einem durch eines oder mehrere der Verfahren Ätzen, mechanisches Aufrauen oder Hochtemperaturoxidation aufgerauten Untergrund aufgetragen wird. 60 65

16. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß diese auf einem mit Hydroxylgruppen dekorierten

Untergrund aufgetragen wird.

17. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß diese auf einer Primerbeschichtung aufgetragen wird, die Füllstoffe auf der Basis anorganische Fasern und/oder Schichtmineralen und/oder Glasflakes und/oder Glasbläschen und/oder Pyrogene Kieselsäure und/oder Aktivkohlefasern enthält, die mit Bindemitteln auf Siliziumdioxid- und/oder Aluminiumoxid- und/oder Titandioxid- und/oder Zirkondioxid- und/oder Glasbasis gebunden ist.

18. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens an ihrer Oberfläche Edelmetalle und/oder Edelmetallverbindungen als Promotoren enthalten.

19. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie an ihrer Oberfläche Elektrolyte und/oder Halogenverbindungen als Promotoren enthalten.

20. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyte und/oder Halogenverbindungen als Promotoren kontinuierlich mit der Gasphase auf die photokatalytisch aktive Beschichtung aufgetragen werden in der Form von einzelnen oder mehreren der Verbindungen Ammoniak, Schwefeldioxid, Halogenwasserstoff, Nitrose Gase, Halogenorganische Verbindungen oder diskontinuierlich in der Form von einzelnen oder mehreren Verbindungen Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, Schwefelorganischen Verbindungen, Phosphorwasserstoff, phosphororganischen Verbindungen, Halogenhaltigen Phosphor- oder Schwefelverbindungen.

21. Festbettphotokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 4 sowie 6 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Form von gespannten Drähten und/oder gespannten Drahtspiralen oder Drahtgestricken oder Drahtgeweben oder Fasern oder Gittern oder offenporigen Schäumen oder Formkörperschüttungen haben.

22. Fluidbettphotokatalysatoren nach Anspruch 1, 2 sowie 5 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidbettphotokatalysatorpartikel aus mit photokatalytisch aktiver Beschichtung versehenen oder zumindest photokatalytische Bestandteile enthaltenden Glasbläschen, Glasschaumpartikeln, Kohlenstoffpartikeln, Aktivkohlenpartikeln, Keramikschaumpartikeln, Kunststoffschaumpartikeln, vorzugsweise sphärischer Form, bestehen.

23. Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die photokatalytisch wirksame Schicht direkt oder mittels einer photokatalytisch inaktiven Schicht mit einer metallischen und/oder keramischen und/oder gläsernen und/oder Metalloxid- und/oder Kohlenstoff- und/oder Kunststoffträgerstruktur verbunden ist.

24. Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die photokatalytisch wirksame Schicht in dem Fall, daß sie mit Kohlenstoff und/oder Kohlenstoff verbunden ist, mit diesen Stoffen mittels einer photokatalytisch inaktiven Zwischenschicht aus aluminiumoxid- und/oder siliziumdioxidhaltigen und/oder aus schwerlöslichen Salzen bestehenden Zwischenschicht verbunden ist.

25. Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die photokatalytisch

wirksamen Komponenten in der Form von mit photokatalytisch aktiven Schichten versehenen Partikeln und/oder einfachen photokatalytisch aktiven Partikeln im Volumen der Photokatalysatorträgerstruktur verteilt vorliegen.

26. Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die photokatalytisch wirksamen Komponenten in dem Fall, daß sie im Volumen der Photokatalysatorträgerstruktur verteilt vorliegen aus blättchenförmigen und/oder faserförmigen und/oder bläschenförmigen Partikeln bestehen, die durch die Beschichtung der Blättchen und/oder Fasern und/oder Bläschen mit photokatalytisch aktiven Schichten entstanden sind.

27. Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Fall, daß die photokatalytisch aktiven Partikel im Volumen der Trägerstruktur eingebettet sind, die Trägerstruktur aus mindestens einem der Stoffe Aktivkohle, Adsorberharz, Zeolith, sorptionskativem Gel, Polystyrolschaum, Ionenaustauscherkarz, Kohlenstoff, Kunststoffschäum besteht.

28. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 3, 6 bis 21, 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß von den unbewegten Festbettphotokatalysatoren nach Anspruch 3 mindestens zwei im Wechsel betrieben werden, und daß die photokatalysierte Reaktion und die Photokatalysatorbettregeneration zeitlich nacheinander geschehen.

29. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1, 2, 4, 6 bis 21, 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß der bewegte Festbettkatalysator nach Anspruch 4 als Rotor ausgeführt ist, und daß die Photokatalysereaktion und die Photokatalysatorregeneration in getrennten Segmenten und gleichzeitig geschieht.

30. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1, 2, 5 bis 20, 22 bis 27 und 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidisation des Festbettphotokatalysators nach Anspruch 5 entweder durch die zu reinigende Luft und/oder Vibration herbeigeführt wird.

31. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1, 2, 5 bis 20, 22 bis 27, 29 und 30, dadurch gekennzeichnet, daß von den diskontinuierlich regenerierten Fluidbettphotokatalysatoren mindestens zwei im Wechsel betrieben werden, und daß die photokatalytische Reaktion und die Photokatalysatorbettregeneration zeitlich nacheinander geschehen.

32. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1, 2, 5 bis 20, 22 bis 27, 29 und 30, dadurch gekennzeichnet, daß bei den kontinuierlich regenerierten Fluidbettphotokatalysatoren die Photokatalysereaktion und die Photokatalysatorregeneration in getrennten Segmenten und gleichzeitig geschehen.

33. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Regeneration der Photokatalysatoren nach einem oder mehreren der Verfahren

- Elektrolitwäsche,
- Trocknung,
- Zentrifugation,
- Filtration,
- thermische Desorption,
- Kühlung

durchgeführt wird.

34. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß der photokatalytische Prozeß zum Abbau der im Waschwasser vorhandenen unerwünschten Kontaminanten verwendet wird, wobei die Kontamination sorptiv und/oder adhäsiv vom Photokatalysator aufgenommen werden und in der Gasphase photokatalytisch abgebaut werden.

35. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die nach der Wasserwäsche des Photokatalysators durch das Trocknungsgas vom Photokatalysator desorbierten Kontaminanten mit dem Trocknungsgas der photokatalytischen Gasphasenbehandlung zugeführt werden.

36. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß das kontaminierte Waschwasser mit dem Trocknungsgas gestrippt wird und dann der photokatalytischen Gasbehandlung zugeführt wird.

37. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl aus der Gasphase und aus dem Waschwasser gleichermaßen Kontaminanten durch photokatalytischen Abbau in der Gasphase entfernt werden.

38. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Photokatalysatoren zur Mineralisation der genannten organisch und anorganisch gebundenen Elemente in der Gegenwart sauerstoffhaltiger Oxidationsmittel zu den genannten Mineralisationsprodukten umgesetzt werden.

Wasserstoff zu Wasser

Kohlenstoff zu Kohlendioxid

Sauerstoff zu Wasser

Schwefel zu Schwefelsäure/Sulfate

Halogen zu Halogenwasserstoffe/Halogenide

Stickstoff zu Salpetersäure/Nitrate/Stickstoff

Phosphor zu Phosphorsäure/Phosphate

Halbmetall zu Halbmetalloxide/-hydroxide

Metall zu Metalloxide/-hydroxide/Salze

Schwermetalle zu Schwermetalloxide/-hydroxide/Schwermetallsalze

39. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Photokatalysatoren in der Gegenwart von Chlor und Brom enthaltenden organischen und/oder anorganischen Verbindungen die genannten Verbindungen

Aliphaten

Kohlenmonoxid

Schwefeldioxid

Stickstoffoxide

Ozon

beschleunigt abbauen.

40. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Photokatalysatoren zum Abbau von Stickstoffoxiden in der Gegenwart von Ammoniak und/oder anderen Reduktionsmitteln zu Stickstoff eingesetzt werden.

41. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysatoren nach Anspruch 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Photokatalysatoren zum Abbau

von  
Schwefelhexafluorid  
Stickstoffoxiden  
organische Fluorverbindungen  
Schwefelsauerstoffverbindungen 5  
in der Gegenwart von zweiwertigen Schwefelver-  
bindungen in anorganischer und/oder organischer  
Bindung zu Elementarschwefel und/oder Stickstoff  
und/oder Wasser und/oder Fluorwasserstoff und/  
oder organischen Schwefelverbindungen einge- 10  
setzt werden.  
42. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysa-  
toren nach Anspruch 1 bis 41, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß bei den Umsetzungen am Photokata-  
lysatoren die Gegenwart von Ammoniak und/oder 15  
ammoniakabspaltenden Stoffen zu einem beschleu-  
nigten Abbau führt.  
43. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysa-  
toren nach Anspruch 1 bis 42, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Katalysatorregeneration durch 20  
Desorption mit Stickstoff bei Temperaturen zwi-  
schen 200 und 600°C vorgenommen wird.  
44. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysa-  
toren nach Anspruch 1 bis 37 und 41 bis 43, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Katalysatorregeneration 25  
durch Desorption mit Stickstoff bei Temperaturen  
zwischen 400 und 600°C vorgenommen wird und  
danach zur weiteren Regeneration der Photokata-  
lysatoren einer Ultraviolettbestrahlung unter oxidie-  
render Gasatmosphäre unterzogen wird. 30  
45. Verfahren zur Anwendung der Photokatalysa-  
toren nach Anspruch 1 bis 44, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die desorbierten Photokatalyseum-  
setzungsprodukte aus der thermischen Photokata-  
lysatorenregeneration durch Wasserwäsche aus dem 35  
Desorptionsgas ausgewaschen werden und das De-  
sorptionsgas recycelt wird und das Waschwasser  
ggf. nach Aufarbeitung der abgetrennten Photoka-  
talyseumsetzungsprodukte ebenfalls einer Wieder-  
verwendung zugeführt wird. 40

45

50

55

60

65

- Leerseite -